

**POLARIZING PLATE AND ITS MANUFACTURING METHOD****Publication number:** JP2003131034**Publication date:** 2003-05-08**Inventor:** NAGAMATSU YOSHITAKA; FUJII SADAO**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** **G02B5/30; G02F1/1335; G02B5/30; G02F1/13; (IPC1-7): G02B5/30; G02F1/1335****- European:****Application number:** JP20010332079 20011030**Priority number(s):** JP20010332079 20011030

Report a data error here

**Abstract of JP2003131034**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polarizing plate having excellent durability without rapidly increasing ray transmittance even under a high temperature. **SOLUTION:** The manufacturing method for obtaining a polarizer by sticking a polarizer protection film having moisture permeability of 5 g/(m<sup>2</sup> .24 hr) or greater and 500 g/(m<sup>2</sup> .24 hr) in 25 deg.C× 90%RH onto at least an one-sided face of the polarizer film through an adhesive solution, and drying the adhesive solution, is characterized in that it is dried at 50 deg.C or lower until heating weight reduction for 120 deg.C× 60 min. per area of an adhesion sticking face is 1.3 g/m<sup>2</sup> or less, and the polarizing plate obtained therefrom is provided. And, the polarizing plate adhering and sticking the polarizer protection film having moisture permeability of 5 g/m<sup>2</sup> .24 hr) or greater and 500 g/(m<sup>2</sup> .24 hr) or less in 25 deg.C× 90%RH on at least an one-sided face of the polarizer film, is characterized in that heating weight reduction for 120 deg.C× 60 min. per area of an adhesion and sticking is 0 g/m<sup>2</sup> or greater and 1.3 g/m<sup>2</sup> or less.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-131034  
(P2003-131034A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0 2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-332079(P2001-332079)

(22)出願日 平成13年10月30日(2001.10.30)

(71)出願人 000000941

鍾淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 永松 美貴

大阪府摂津市烏飼和道1-8-28-501

(72)発明者 藤井 貞男

兵庫県神戸市北区筑紫が丘8-4-9

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BA28 BA37 BB33

BB43 BB51 BC03 BC10 BC22

2H091 FA08X FA08Z FC01 FD14

GA16 LA17

(54)【発明の名称】 偏光板およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高温下においても光線透過率が急激に上昇せず、優れた耐久性を有する偏光板を得る。

【解決手段】 偏光子フィルムの少なくとも片面に、 $25^{\circ}\text{C}\cdot 90\%\text{RH}$ における透湿度が $5\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ 以上 $500\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ の偏光子保護フィルムを接着剤溶液を介して貼合し、該接着剤溶液を乾燥させて偏光板を得る製造方法において、接着貼合面の面積当たりの $120^{\circ}\text{C}\times 60$ 分間の加熱重量減少が $1.3\text{g}/\text{m}^2$ 以下となるまで $50^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で乾燥することを特徴とする偏光板の製造方法およびそれにより得た偏光板。ならびに、偏光子フィルムの少なくとも片面に、 $25^{\circ}\text{C}\cdot 90\%\text{RH}$ における透湿度が $5\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ 以上 $500\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ 以下の偏光子保護フィルムを接着貼合した偏光板であつて、接着貼合面の面積当たりの $120^{\circ}\text{C}\times 60$ 分間の加熱重量減少が $0\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $1.3\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする偏光板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏光子フィルムの少なくとも片面に、 $25^{\circ}\text{C}\cdot 90\%\text{RH}$ における透湿度が $5\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ 以上 $500\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ 以下の偏光子保護フィルムを接着剤溶液を介して貼合し、該接着剤溶液を乾燥させて偏光板を得る製造方法において、接着貼合面の面積当たりの $120^{\circ}\text{C}\times 60$ 分間の加熱重量減少が $1.3\text{g}/\text{m}^2$ 以下となるまで $50^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で乾燥することを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項2】 接着剤溶液が、接着剤水溶液である請求項1に記載の偏光板の製造方法。

【請求項3】 接着剤溶液が、ポリビニルアルコール系接着剤を含有する請求項1または2に記載の偏光板の製造方法。

【請求項4】 偏光子保護フィルムが、熔融成形法により得られた偏光子保護フィルムである請求項1～請求項3のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【請求項5】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の製造方法により得られる偏光板であって、 $70^{\circ}\text{C}\times 5$ 分間加熱前後の光線透過率の変化量が $-1.0\%$ 以上 $+1.0\%$ 以下であることを特徴とする偏光板。

【請求項6】 偏光子フィルムの少なくとも片面に、 $25^{\circ}\text{C}\cdot 90\%\text{RH}$ における透湿度が $5\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ 以上 $500\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ 以下の偏光子保護フィルムを接着貼合した偏光板であって、接着貼合面の面積当たりの $120^{\circ}\text{C}\times 60$ 分間の加熱重量減少が $0\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $1.3\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする偏光板。

【請求項7】  $70^{\circ}\text{C}\times 5$ 分間加熱前後の光線透過率の変化量が $-1.0\%$ 以上 $+1.0\%$ 以下であることを特徴とする請求項6に記載の偏光板。

【請求項8】 接着貼合に用いられている接着剤が、水系接着剤であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の偏光板。

【請求項9】 水系接着剤が、ポリビニルアルコール系接着剤であることを特徴とする請求項8に記載の偏光板。

【請求項10】 偏光子保護フィルムが、熔融成形法により得られた偏光子保護フィルムである請求項6～請求項9のいずれかに記載の偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は偏光板およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】直線偏光板は、透過する光のうちで特定の振動方向をもつ直線偏光のみを透過させ、その他の直線偏光を遮蔽する機能を有する材料であり、例えば液晶表示装置を構成する部品の一つとして広く使用されている。このような直線偏光板としては、偏光子フィルムと

偏光子保護フィルムとが積層された構成をもつものが一般的に使用されている。

【0003】前記偏光子フィルムとは、特定の振動方向をもつ直線偏光のみを透過する機能を有するフィルムであり、例えばポリビニルアルコール（以下PVAという）フィルム等を延伸し、ヨウ素や二色性染料などで染色したフィルムが一般に使用されている。

【0004】前記偏光子保護フィルムとは、偏光子フィルムを保持して偏光板全体に実用的な強度を付与するなどの機能を担うものであり、例えばトリアセチルセルロース（以下TACという）フィルムなどが一般に使用されている。なお、この偏光子保護フィルムのことを支持体あるいは支持体フィルムと称することもある。

【0005】これらの偏光子フィルムと偏光子保護フィルムとは接着剤層を介して貼合され、偏光子保護フィルムは偏光子フィルムの片面または両面に積層された形態で使用される。接着剤層を構成する接着剤としては、水溶性のPVA系接着剤等が使用されるのが一般的である。工業的な積層方法としては、偏光子フィルムおよび偏光子保護フィルムをロール搬送し、貼合工程において両フィルム間に接着剤を塗布して加圧密着により貼合した後、所定の乾燥工程を経て一体化した偏光板を得る方法が一般に用いられている。

【0006】偏光子フィルムは、吸湿によって偏光性能が低下する傾向があるため、従来のTACフィルムよりも水分透過率（透湿度）の小さいフィルム素材を偏光子保護フィルムとして用いることにより、貼合後の外部からの吸湿を抑制して偏光子フィルムの性能低下を少なくしようとする試みがなされている。

【0007】一例を挙げると、特開平7-77608号公報は、 $80^{\circ}\text{C}\cdot 90\%\text{RH}$ の透湿度が $200\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot 100\mu)$ 以下で、かつ光弾性係数が $1\times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{dyne}$ 以下である偏光子保護フィルムを用いて、偏光板の耐湿熱性を向上させる発明を開示している。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、偏光子フィルムと透湿度の小さい偏光子保護フィルムとを従来の方法にて接着・乾燥すると、偏光板の乾燥中に急激に偏光度が低下し光線透過率が上昇するという問題があった。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、偏光板中に閉じこめられている主に接着剤に由来する水分または残溶剤が上記問題の原因であり、偏光子フィルムと透湿度の小さい偏光子保護フィルムとを接着後、偏光板の含水率（含溶剤率）が特定の値以下になるまで穏やかに乾燥することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】さらに、本発明者らは、偏光子フィルムと

透湿度の小さい偏光子保護フィルムとを貼合して得られる偏光板は、特定の含水率（含溶剤率）まで乾燥を進めなければ、偏光子フィルム中のヨウ素や二色性染料の抜けが原因と見られる加熱時の光線透過率の上昇が起りやすいことを見いだした。

【0011】本明細書においては、前記含水率（含溶剤率）を、偏光板を120℃で60分間加熱した際の加熱重量減少として評価し、以下の偏光板の製造方法および偏光板を開示する。

【0012】すなわち、本発明は、偏光子フィルムの少なくとも片面に、25℃・90%RHにおける透湿度が $5\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr})$ 以上 $500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr})$ 以下の偏光子保護フィルムを接着剤溶液を介して貼合し、該接着剤溶液を乾燥させて偏光板を得る製造方法において、接着貼合面の面積当たりの120℃×60分間の加熱重量減少が $1.3\text{ g}/\text{m}^2$ 以下となるまで50℃以下の温度で乾燥することを特徴とする偏光板の製造方法に関する。

【0013】本発明の偏光板の製造方法の一実施態様として、前記接着剤溶液は、接着剤水溶液であり、また、他の側面における一実施態様として、接着剤溶液は、ポリビニルアルコール系接着剤を含有する。

【0014】また、本発明は、前記の製造方法により得られる偏光板であって、70℃×5分間加熱前後の光線透過率の変化量が-1.0%以上+1.0%以下であることを特徴とする偏光板を提供する。

【0015】さらに、また、本発明は、偏光子フィルムの少なくとも片面に、25℃・90%RHにおける透湿度が $5\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr})$ 以上 $500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr})$ 以下の偏光子保護フィルムを接着貼合した偏光板であって、接着貼合面の面積当たりの120℃×60分間の加熱重量減少が $0\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $1.3\text{ g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする偏光板を提供する。

【0016】前記偏光板の70℃×5分間加熱前後の光線透過率の変化量は、好ましくは、-1.0%以上+1.0%以下である。

【0017】ここで、前記偏光子フィルムと偏光子保護フィルムの接着貼合に用いられている接着剤は、水系接着剤であることが好ましい。

【0018】さらに、水系接着剤としては、ポリビニルアルコール系接着剤が好ましい。

【0019】なお、本発明に用いる偏光子保護フィルムは、熔融成形法により得られた偏光子保護フィルムが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0021】本発明の偏光板は、偏光子フィルムの少なくとも片面に、特定の偏光子保護フィルムを接着剤層を介して貼合してなるものである。

【0022】本発明に用いられる偏光子フィルムとして

は、一軸配向させたPVA系フィルムにヨウ素または二色性染料を吸着配向させたものであり、ホウ素化合物処理を施したのもを用いることができる。PVAは通常、酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、本発明では必ずしもこれに限定されるものではなく、少量の不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩類等、酢酸ビニルに共重合可能な成分を含有していてもよい。

【0023】PVAにおけるケン化度は、85～100モル%、好ましくは98～100モル%が実用的である。また、PVAの平均重合度としては、1100以上、好ましくは1500以上、さらに好ましくは2600～5000の高重合度PVAが有利である。平均重合度が1100未満では初期偏光性能（偏光度、透過率）が低くなる、また高温多湿の条件下において偏光性能が低下するおそれがある。重合度が高すぎると得られたフィルムの加工性が低下するため好ましくない。

【0024】PVA系偏光子フィルムの製造方法としては、PVAを水または有機溶媒に溶解した原液を流延製膜し、延伸してヨウ素染色またはアゾ系、アントラキノン系、テトラジン系等の二色性染料で染色するか、延伸と染色を同時に行うか、染色して延伸した後、ホウ素化合物処理する方法が挙げられる。

【0025】原液調製に際し使用される溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、エチレンジアミン、ジエレントリアミン等のアミン類およびこれらの混合物が用いられる。

【0026】上記有機溶媒中には少量、例えば5～30重量%の水を含有させても差し支えない。原液中のPVAの濃度は5～20重量%程度が実用的である。該溶媒を用いて得られたPVA製膜原液は、キャスト法、押出法等任意の方法で製膜される。製膜方式としては乾・湿式製膜法にて、すなわち、該溶液を口金スリットから一旦空气中、または窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中に吐出し、次いで凝固浴中に導いて未延伸フィルムを形成せしめる。または、口金から吐出された製膜溶液は一旦ローラー、あるいはベルトコンベアー等の上で溶媒を一部乾燥した後凝固浴中に導入しても差し支えない。

【0027】また、凝固浴に用いる溶媒には前記PVAの溶媒と混和性を有するもので例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。

【0028】PVA系フィルムを得る方法としては、上記以外にいわゆるゲル延伸法と呼ばれている方法も採用

可能である。すなわち、PVAを重合体濃度が30重量%以下になるよう溶媒に溶解してPVA製膜原液を調製する。該溶液をスリット状口金を通して空気または不活性ガス雰囲気中に吐出し、次いで表面が冷却されたローラーやベルトコンベアーの上にあるいは凝固液中に導入してゲル化フィルムを形成させる。該ゲル化フィルムには脱溶媒後延伸処理を施す。該製膜法は前記乾・湿式製膜法とほとんど同じであるが重合体濃度が原液と変化しないようにゲル化フィルムを形成させる点で差がある。

【0029】この場合のPVA製膜原液の溶媒としては、グリセリン、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、ベンゼンスルホンアミド、カプロラクタム等が例示できる。

【0030】前記のようにして得られるPVA系未延伸フィルムは、次いで延伸および染色が施される。延伸と染色は別々に行っても同時に行ってもよい。別々に行う場合、延伸と染色の順序も任意である。延伸は一軸方向に3.5倍以上、好ましくは4.5倍以上延伸することが望ましい。この際、前記と直角方向にも若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度あるいはそれ以上の延伸）を行っても差し支えない。延伸時の温度条件は、50～150℃の範囲から選ぶのが適当である。

【0031】フィルムへの染色つまり偏光素子の吸着はフィルムに偏光素子を含有する液体を接触させることによって行われる。通常は、ヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液、またはアゾ系、アントラキノ系、テトラジン系等の二色性染料の水溶液が用いられる。ヨウ素の濃度は0.01～1.0重量%、ヨウ化カリウムの濃度は0.5～10重量%、ヨウ素とヨウ化カリウムの重量比はヨウ素1に対して20～100が適当であり、二色性染料の濃度は、0.01～0.3重量%が適当である。染色時間は30～500秒程度が実用的である。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。

【0032】接触手段としては浸漬、塗布、噴霧等の任意の手段が適用できる。延伸および染色の終了したフィルムは次いでホウ素化合物によって処理される。ホウ素化合物としてはホウ酸、ホウ砂が実用的である。ホウ素化合物は水溶液または水-有機溶媒混合液の形で濃度0.5～2.0モル/l程度で用いられる。

【0033】処理法は浸漬が望ましいが、もちろん塗布法、噴霧法も実用可能である。処理時の温度は50～70℃、処理時間5～20分程度が好ましく、必要に応じて処理中に、あるいは処理後に延伸操作を行ってもよい。

【0034】本発明に用いられる偏光子保護フィルムの厚みは、通常20～300μmであり、好ましくは30～200μm、さらに好ましくは40～100μmである。偏光子保護フィルムが薄すぎると、フィルム強度が

低下し、偏光子フィルムの収縮により好ましくない複屈折が生じたり、機械的に支えきれなくなるほか、偏光板の耐久試験でカールが大きくなる等の問題点がある。反対に偏光子保護フィルムが厚すぎると、得られた偏光板も厚くなるほか、透明性の低下、複屈折と厚みの積で表される位相差の上昇、透湿度が小さくなるため後述の接着剤溶液の乾燥が遅くなり、接着強度の発現に時間がかかる等の問題点がある。位相差が上昇すると、液晶ディスプレイとしたときにコントラストが低下するという不具合が発生する。

【0035】前記偏光子保護フィルムの25℃・90%RHにおける透湿度は500g/(m<sup>2</sup>・24hr)以下であることが好ましい。より好ましくは300g/(m<sup>2</sup>・24hr)以下、さらに好ましくは200g/(m<sup>2</sup>・24hr)以下である。透湿度が500g/(m<sup>2</sup>・24hr)を超えると、高温多湿の条件下において、偏光子保護フィルムを通過した外部の水分が偏光子フィルムに浸透し偏光板の性能が低下するおそれがある。また一方で、偏光子フィルムと偏光子保護フィルムの接着には、水系の接着剤が用いられる場合が多く、透湿度が小さすぎると水系接着剤の乾燥が遅くなり、接着強度の発現に時間がかかるという不具合が発生する。したがって25℃・90%RHにおける透湿度は5g/(m<sup>2</sup>・24hr)以上が好ましく、より好ましくは10g/(m<sup>2</sup>・24hr)以上、さらに好ましくは30g/(m<sup>2</sup>・24hr)以上である。また、高温での透湿度も重要であり、80℃・90%RHにおける透湿度は1000g/(m<sup>2</sup>・24hr)以下であることが好ましい。より好ましくは800g/(m<sup>2</sup>・24hr)以下、さらに好ましくは600g/(m<sup>2</sup>・24hr)以下である。透湿度が1000g/(m<sup>2</sup>・24hr)を超えると、高温多湿の条件下において、偏光子保護フィルムを通過した外部の水分が偏光子フィルムに浸透し偏光板の性能が低下するおそれがある。また一方で、偏光子フィルムと偏光子保護フィルムの接着には、水系の接着剤が用いられる場合が多く、透湿度が小さすぎると水系接着剤の乾燥が遅くなり、接着強度の発現に時間がかかるという不具合が発生する。したがって工業的に乾燥する際、高生産性で偏光板を得るためには80℃・90%RHにおける透湿度は、10g/(m<sup>2</sup>・24hr)以上が好ましく、より好ましくは50g/(m<sup>2</sup>・24hr)以上、さらに好ましくは100g/(m<sup>2</sup>・24hr)以上である。

【0036】また、本発明の偏光板の偏光性能を十分に確保できるという観点から、前記偏光子保護フィルムの位相差値は20nm以下が好ましく、より好ましくは10nm以下、さらに好ましくは5nm以下である。また、該偏光子保護フィルムのフィルム厚み方向の位相差も、得られた偏光板の視野角特性を改善するためには重要である。好ましい厚み方向の位相差は、50nm以下

であり、より好ましくは30nm以下であり、さらに好ましくは10nm以下である。フィルム厚み方向の位相差は、フィルム面内の最大屈折率を $n_x$ 、 $n_x$ と直交する方向の屈折率を $n_y$ 、フィルム厚み方向の屈折率を $n_z$ 、フィルムの厚みを $d$ としたとき、 $|(n_x + n_y)/2 - n_z| \times d$ で表される。

【0037】本発明の偏光板の透過光量を十分に確保できるという観点から、前記偏光子保護フィルムの光線透過率は85%以上であることが好ましく、ヘーズは2%以下であることが好ましい。

【0038】光線透過率は100%が理想的であるが、現実的には95%あるいは95%を多少下回っても偏光子保護フィルムとして大きな問題とはならない。しかしながら85%未満であると偏光板として用いた際の表示像が暗くなり実用的ではない。したがって光線透過率は85%以上が好ましく、より好ましくは87%以上、特に89%以上が好ましい。

【0039】また、ヘーズは0%が理想的であるが、現実的には、0.1%あるいは0.1%を多少上回っても偏光子保護フィルムとして大きな問題とはならない。しかしながら、2%を越えると偏光板として用いた際の表示像が鮮明でなくなるため好ましくない。したがってヘーズは2%以下が好ましく、より好ましくは1.5%以下、特に1%以下が好ましい。

【0040】前記の透湿度、位相差値、光線透過率等の特性を満足するフィルムの選択は、フィルム組成だけでなく、フィルムの厚みやフィルムの作製条件も影響するが、樹脂組成としてはポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂からなる樹脂組成物あるいは脂肪族イミド系樹脂とアクリロニトリルスチレン系樹脂からなる樹脂組成物を例示することができ、これらを単独または混合して用いることができる。

【0041】これらの樹脂を偏光子保護フィルムとして用いる場合、偏光子フィルムの収縮応力により偏光子保護フィルムに好ましくない位相差を生じる場合がある。光弾性係数の絶対値が小さい熱可塑性樹脂を用いることにより、位相差の発生を抑えることができる。好ましい光弾性係数の絶対値は、一般的には $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であり、より好ましくは $20 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 、さらに好ましくは $10 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下である。

【0042】このような好ましい樹脂としては、シクロオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン

系樹脂からなる樹脂組成物あるいは脂肪族イミド系樹脂とアクリロニトリルスチレン系樹脂からなる樹脂組成物が挙げられる。透湿度のほかに、前記した位相差値や光線透過率、ヘーズの特性に優れたフィルムを得やすいために、特開平8-231780号公報や特開平5-202253号公報に記載されているようなオレフィンマレイミド系樹脂やグルタリイミド系樹脂などの脂肪族イミド系樹脂と、アクリロニトリルスチレン系樹脂からなる樹脂組成物が特に好ましい。その他の特に好ましい樹脂としては、特開平4-301415号公報や特開平7-287123号公報に記載されているシクロオレフィン系樹脂であり、メトキシカルボニル基やニトリル基、カルボキシメチル基などの極性基を有するシクロオレフィン系樹脂が好ましい。特に5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン等の単量体からなるシクロオレフィン系樹脂が好ましい。これらの樹脂としては、例えば三井石油化学社製、商品名「APEL」、日本ゼオン社製、商品名「ZEONOR」、ジェイエスアール社製、商品名「ARTON」などが市販品として上市されている。

【0043】好ましい樹脂の耐熱性は、樹脂のガラス転移温度で評価することができ、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上である。ガラス転移温度が100℃未満では、偏光板として使用する際に熱変形のおそれがある。また、好ましい耐熱性の上限はフィルム化の際に必要とされる加工性を保持できれば特に制限されないが、一般には350℃以下が好ましく、より好ましくは300℃以下、さらに好ましくは、250℃以下である。

【0044】本発明に用いられる偏光子保護フィルムは、必要に応じて可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤やファイラー等の公知の添加剤やその他の化合物を前記特性を損なわない範囲で含有することができる。

【0045】本発明に用いられる偏光子保護フィルムは、前記樹脂および必要に応じて用いられる添加剤やその他の化合物からなる樹脂組成物を用いて、溶融成形法でフィルム化することによって得ることができる。従来技術においては、フィルムの厚みムラが小さいフィルムを比較的容易に得られることから溶液流延法が用いられる場合があるが、溶媒を必要とするために生産性や作業環境が悪くなる、製造コストが高くなる、フィルム内に残存する溶媒に起因して透湿度が大きく、また、フィルムの加熱寸法変化率が大きくなるおそれがあるため得られた偏光板の寸法安定性を損なうことがあり、好ましくない。それに比べ、溶融成形法によるフィルム化は、溶媒を使用する必要がないため生産性や作業環境が良く、製造コストが低く、また、得られたフィルムの80℃×5時間における加熱寸法変化率が-0.05%~+0.05%、好ましくは-0.01%~+0.01%と小さ

な加熱寸法変化率を示すため、寸法安定性の優れた偏光板を得ることができ、好ましい。溶融成形法によるフィルム化の場合、成形温度は通常200℃以上とされる。フィルム化に先立ち、用いる樹脂やペレットを予備乾燥しておくことはフィルムの発泡など、欠陥を防ぐ上で有用である。溶融成形法としては、Tダイ法やインフレーション法などの溶融押出法や、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法など、公知の方法を採用できるが、なかでも工業的な生産性の観点から、溶融押出法が好ましい。特に、良好な厚み精度を有する幅広のフィルムを得やすいという点で、Tダイを用いた溶融押出法が好ましい。溶融押出法によるフィルム化は、例えば前記樹脂組成物を押出機に投入して溶融し、Tダイなどを通してフィルム状に押出した後、冷却固化させてフィルムとすることができる。この際、フィルム状に押出した樹脂組成物を平滑な表面を有するロールやベルトなどの支持体上に流延して固化させる、フィルム状に押出した樹脂組成物を平滑な表面を有する支持体で挟み込んで固化させる等の方法を用いることもできる。

【0046】前記偏光子保護フィルムとして用いるフィルムは、例えば強度をより高くするなどの目的に応じて、前述した方法で得られたフィルムを公知の延伸方法によって一軸、二軸または多軸延伸して配向処理を行うことが好ましい場合がある。フィルム面内の強度の異方性をできるだけ小さくしたままで強度を高くするために延伸処理を行う場合、二軸または多軸延伸を行うことが好ましい場合がある。

【0047】前記偏光子保護フィルムとして用いるフィルムは、偏光子フィルムとの接着強度を高めるために易接着処理を行ってもよい。例えばアルカリケン化処理やコロナ放電処理、UVオゾン処理、プラズマ処理、火炎処理、易接着層の塗設等が挙げられる。好ましく塗設される易接着層としては、特開平6-94915号公報に記載されているアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体を繰り返し単位として有する共重合体や、特開平6-118232号公報に記載されている親水性セルロース誘導体や親水性PVA誘導体等の親水性高分子化合物、特開平9-197128号公報や特開平9-281333号公報に記載されている無水マレイン酸含有共重合体、特開2001-215331号公報に記載されているセルロース誘導体、特開2001-174637号公報に記載されているポリウレタン樹脂などが挙げられる。該易接着層は、必要に応じて可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤やフィラー等の公知の添加剤やその他の化合物を前記特性を損なわない範囲で含有することができる。易接着層を塗設する場合、必要に応じて塗設前にフィルムに対してコロナ放電処理、UVオゾン処理、プラズマ処理、火炎処理等の表面処理を行ってもよく、また塗設後、さらにアルカリケン化処理やコロナ放電処理、UVオゾン処理、プラズマ

処理、火炎処理等の表面処理を行ってもよい。

【0048】水系接着剤を用いる場合、前記易接着層としては、親水性高分子化合物やウレタン系樹脂、加水分解性の官能基を有する樹脂等を好適に用いることができる。なかでも偏光子保護フィルムとの密着性が得られやすいことから、加水分解性の官能基を有する樹脂が好適である。さらに、該易接着層として加水分解性の官能基を有する樹脂を用いた場合、公知のTACと同様のアルカリケン化処理を施すことにより、従来のPVA系接着剤をそのまま用いても極めて強固な偏光子との接着性を得ることができる。該易接着層を形成する加水分解性の官能基を有する樹脂としては、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート等のセルロースエステル系樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロースエーテル系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、またはこれらセルロース系樹脂の誘導体、ポリ酢酸ビニルやポリプロピオン酸ビニルなどのポリビニルエステル系樹脂、およびそのケン化物、エチレンやプロピレンなどのオレフィンと酢酸ビニルやプロピオン酸ビニルなどのビニルエステルからなるオレフィン-ビニルエステル樹脂およびそのケン化物、イソブテン-無水マレイン酸樹脂およびその加水分解物、アルカリ金属塩、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂およびそれらとメタクリル酸メチルやアクリル酸メチルなどとの共重合体を好適に用いることができる。特に、セルロース系樹脂は、耐熱性が比較的高く、該易接着層表面のケン化層が耐水性に優れていることなどから好ましい樹脂である。

【0049】該易接着層の厚みは0.01~10μmが好ましく、より好ましくは0.1~1μmである。易接着層の厚みが0.01μm未満であると接着性改善効果が低下するおそれがある。易接着層の厚みが10μmを超えると得られる偏光板が不必要に厚くなるのみでなく、耐湿性などの耐久性を悪化させる原因になる場合がある。

【0050】該易接着層を塗設する方法としては特に限定されない。適当な溶媒に該樹脂を分散・溶解させた後コーティングする方法や、該樹脂からなるフィルムを該偏光子保護フィルムに熱などによりラミネートする方法、該偏光子保護フィルムをフィルム化する際に、共押出によりラミネートする方法など、公知のラミネート法を使用することが可能である。

【0051】溶媒に該樹脂を溶解または分散させてコーティングする場合、公知のコーティング方法を用いることができる。好ましいコーティング方法を例示すると、バーコーター、ドクターナイフ、メイアパー、ロール、Tダイ、コンマコーターなどである。コーティングには

公知の溶媒を用いることができる。一般には、トルエン、キシレンやアニソール等の芳香族系や、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランやピラン等の環状エーテル系、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系、アセトン、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン系、炭酸ジメチル等の炭酸エステル系、メタノールやイソプロパノール等のアルコール系の溶媒が使用可能である。また、ジクロロメタンやトリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド等の極性の高い非ハロゲン系の溶媒も用いることができる。これらの溶媒は相互に混合して用いることもでき、低沸点を有する溶媒と高沸点を有する溶媒とを組み合わせることで蒸発速度を制御することも、表面性の優れた該易接着層を得るためには好ましい方法である。溶液の固形分濃度は、塗膜外観や必要とする樹脂層の厚みによって適宜調節することが可能であるが、一般には0.1～50重量%であり、好ましくは1～10重量%である。該溶液を該偏光子保護フィルムにコーティングした後、乾燥炉で該易接着層を乾燥させ、必要に応じてさらに加熱あるいは紫外線や電子ビームを照射し、該易接着層を硬化させる。該易接着層の残存溶媒量は、好ましくは5重量%以下であり、より好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。

【0052】本発明の偏光板の接着剤層を構成する接着剤としては、公知の接着剤を用いることができる。例えばPVA、ポリビニルブチラル等のパVA系接着剤やアクリル系、ポリウレタン系、エポキシ系の接着剤が挙げられる。前記接着剤には、耐久性や接着性などを向上するため、本発明の効果を損なわない範囲内でその他の重合体、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、架橋剤、フィラー等の公知の添加剤を含有することができる。好ましい接着剤としてはPVAであり、ケン化度が90モル%～100モル%、重合度が1500～4000のPVAを好ましく用いることができる。ケン化度が90モル%未満であると、偏光板として用いた際、高温多湿の条件下において偏光子フィルムと偏光子保護フィルムが層間剥離するおそれがある。また、重合度が1500未満であると、接着強度が低下する可能性がある。重合度が4000を超えると塗布する際の粘度が高くなり、厚みが不均一になりやすく、接着強度にばらつきが生じ、性能安定性が悪くなるおそれがある。接着剤は水や有機溶媒に溶解し、接着剤溶液として用いられることが多いが、特に水系の接着剤を水に溶解した接着剤水溶液は作業環境を汚染することなく、好適に用いることができる。

【0053】本発明の偏光板は、前記接着剤を用いて偏光子フィルムと偏光子保護フィルムとを接着することにより得られる。偏光子フィルムと偏光子保護フィルムと

を接着する方法としては、例えば、偏光子フィルムに接着剤を塗布した後、偏光子保護フィルムを貼り合わせる方法、偏光子保護フィルムに接着剤を塗布した後、偏光子フィルムを貼り合わせる方法など、任意の方法が採用される。接着剤を偏光子フィルムまたは偏光子保護フィルムに塗布する方法としては、従来公知の方法を用いることができ、均一な接着剤層が形成される方法であれば特に限定されるものではない。

【0054】接着剤層の厚みは0.01～10μmが好ましく、より好ましくは0.1～5μm、さらに好ましくは0.5～1μmである。接着剤層が0.01μm未満の場合には、接着強度が低下するおそれがある。接着剤層が10μmを超える場合には、耐湿性などの耐久性を悪化させる原因になる場合がある。

【0055】本発明に用いられる偏光子フィルムと偏光子保護フィルムを接着した後の乾燥温度は50℃以下が好ましい。より好ましくは40℃以下である。乾燥温度が50℃を超えると乾燥中に急激な光線透過率の上昇が起こり、偏光度が低下するおそれがある。一方、好ましい乾燥温度の下限は限定的ではないが、室温未満であると偏光子保護フィルムの透湿度が小さいために乾燥が遅くなり、接着強度の発現に時間がかかるという不具合が発生するため、一般的には10℃以上、より好ましくは30℃以上が好ましい。このように偏光子フィルムと偏光子保護フィルムを接着した後、穏やかに乾燥し、偏光子フィルムと偏光板保護フィルムの貼合面積当たりの120℃×60分間の加熱重量減少を好ましくは1.3g/m<sup>2</sup>以下、より好ましくは1.0g/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは0.7g/m<sup>2</sup>以下とする。加熱重量減少がこれらの範囲に入るまで50℃以下で乾燥させれば、その後偏光板を高温加熱しても、急激な光線透過率の上昇を小さく抑えることができる。例えば70℃・5分の加熱前後の光線透過率の上昇を1.0%以下にすることも可能である。この場合の光線透過率の上昇は、偏光子フィルムからのヨウ素や二色性染料の抜けによると考えられ、偏光性能の低下原因となる。従って、光線透過率の変化量は、上昇を正、低下を負で表した場合に小さいほど好ましいが、加熱前よりも光線透過率が低下する場合は、加熱による着色が発生している可能性があるので光線透過率の変化量は-1.0%以上+1.0%以下が好ましい。

【0056】さらに、接着剤の乾燥温度に依らず、接着貼合面の面積当たりの120℃×60分間の加熱重量減少が0g/m<sup>2</sup>以上1.3g/m<sup>2</sup>以下である偏光板は、70℃・5分の加熱前後の光線透過率の上昇が小さく好ましい。なかでも光線透過率の変化量が-1.0%以上+1.0%以下の範囲の前記偏光板は、種々環境下で使用される液晶表示装置用として好適な偏光板となりうる。

【0057】



【実施例】以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例、比較例および参考例に示される各物性値の測定方法は以下の通りである。

【0058】＜ガラス転移温度＞ JIS K7121に準拠し、島津製作所製 島津熱流束示差走査熱量計DSC-50を用い、昇温速度20℃/minにて測定した。

【0059】＜位相差値＞ オーク製作所(株)製 顕微偏光分光光度計TFM-120AFTを用い、測定波長515nmで測定した。

【0060】＜光線透過率およびヘーズ＞ JIS K7105に準拠し、日本電色工業(株)製 濁度計NDH-300Aを用いて測定した。

【0061】＜加熱寸法変化率＞ 80℃×5時間での加熱寸法変化率を以下のように測定した。

【0062】120mm幅×120mm長さの試験片を2枚採取し、縦(MD)方向および横(TD)方向の印をつけた。試験片の4角に1mmφの穴をパンチで100mm間隔に開け、これを20±2℃、相対湿度60±5%の室内で3時間以上調湿した。(株)三豊製作所製三次元測長器AE112を用いて、パンチ間隔の原寸(L<sub>1</sub>)を最小目盛り1/1000mmまで測定した。次にそれぞれアルミホイルにはさんだ試験片を80℃±1℃の乾燥器に平置きして5時間熱処理し、20±2℃、相対湿度60±5%の室内で3時間以上調湿後、三次元測長器で熱処理後のパンチ間隔の寸法(L<sub>2</sub>)を測定した。そして、次式により熱収縮率を算出し、平均値を求めた。

加熱寸法変化率(%) = (L<sub>2</sub> - L<sub>1</sub>) / L<sub>1</sub> × 100  
なお、負の値はフィルムの収縮、正の値は伸びに相当する。

【0063】＜透湿度＞ JIS Z0208(カップ法)に準拠し、25℃・90%RHの条件にて測定した。

【0064】＜接触角＞ 協和界面科学(株)製 FACE接触角計CA-S150型を用いて測定した。

【0065】＜貼合面積当たりの偏光板の加熱重量減少＞ 各実施例で作成した両面に偏光子保護フィルムを有する偏光板の一部を40mm×40mmに切り取り、その質量W<sub>1</sub>(mg)、および該偏光板を120℃で60分間加熱処理した後の質量W<sub>2</sub>(mg)を測定し、下記式によって含水率を算出した。

加熱重量減少(g/m<sup>2</sup>) = 1000 × (W<sub>1</sub> - W<sub>2</sub>) / (40 × 40 × 2)

＜偏光板の光線透過率の変化量＞ 乾燥後の偏光板の光線透過率T<sub>1</sub>、および該偏光板を70℃で5分間加熱処理した後の光線透過率T<sub>2</sub>を測定し、下記式によって変化量を算出した。

光線透過率の変化量(%) = T<sub>2</sub> - T<sub>1</sub>

【0066】偏光子フィルムの作成は、以下のように行った。厚み50μmのPVAフィルム(日本合成化学工業(株)製:日合ビニロンフィルム、#5000U)を縦一軸に4倍延伸し、緊張状態を保ったまま、ヨウ素0.075重量%、ヨウ化カリウム5重量%を含有する水溶液に室温にて1分間浸漬した。さらに、ホウ酸7.5重量%、ヨウ化カリウム6重量%を含有する水溶液に50℃にて5分間浸漬して架橋処理を行い偏光子フィルムを得た。

【0067】(実施例1)イソブテンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体(N-メチルマレイミド含量50モル%、ガラス転移温度157℃)60重量部と、アクリロニトリルおよびスチレンの含量がそれぞれ24重量%、76重量%であるアクリロニトリル-スチレン共重合体40重量部とを熔融混練して得た樹脂組成物を、Tダイ押出機(シリンダー径40mm、L/D24)を用いて熔融押出フィルム化し、厚み約170μmの原反フィルムを得た。この原反フィルムの位相差値は0nm、光線透過率は92%、ヘーズは0.3%であり、80℃・5時間の加熱寸法変化率はMD方向が-0.007%、TD方向が+0.008%であった。

【0068】この原反フィルムを、延伸試験装置(東洋精機製作所:X4HD-HT)を用いて延伸速度10cm/分、延伸倍率1.8倍、延伸温度140℃の条件で自由端縦一軸で延伸し、次いで同様の延伸条件で先の延伸方向とは直交する方向に自由端一軸延伸を行って厚み50μmの延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの位相差値は2nm、光線透過率は92%、ヘーズは0.4%であり、80℃・5時間の加熱寸法変化率はMD方向が-0.002%、TD方向が+0.004%であった。また、25℃・90%RHの透湿度は69g/(m<sup>2</sup>・24hr)であった。

【0069】この高分子フィルム上に、セルロースアセテートプロピオネート(アセチル基置換度0.17、プロピオニル基置換度2.66)をトルエン/メチルエチルケトン混合溶媒(トルエン:メチルエチルケトン(重量比)=1:1)に溶解した溶液(濃度10重量%)を流延した後、120℃で10分間加熱処理して、セルロースエステル層が高分子フィルム上に積層された偏光子保護フィルムを得た。セルロースエステル層の厚みは1μmであった。

【0070】得られた偏光子保護フィルムを、60±5℃に保った10重量%水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、十分に水洗して、ケン化処理した偏光子保護フィルムを得た。該フィルムのセルロースエステル層表面の純水との接触角は21°であった。

【0071】偏光子フィルムの両面それぞれに、前記偏光子保護フィルムをセルロースエステル層が偏光子フィルム側になるようにして、重合度1700、ケン化度98.5モル%のPVAからなる6重量%接着剤水溶液を

介して積層し、圧延ロールで密着させた後、室温で24時間、さらに40℃で24時間乾燥して偏光板を得た。40℃での乾燥前の貼合面積当たりの加熱重量減少は $1.47\text{ g/m}^2$ であり、40℃で24時間の乾燥後に得た偏光板の貼合面積当たりの加熱重量減少は $0.97\text{ g/m}^2$ であった。光線透過率は、40℃での乾燥前が42.4%で、40℃で24時間の乾燥後が42.5%であった。

【0072】また、得られた偏光板を70℃で5分間加熱した結果、光線透過率は42.6%となり、変化量は+0.1%であった。

【0073】（実施例2）偏光板の乾燥を室温で24時間、さらに70℃で5分とした以外は実施例1と同様の方法にて偏光板を得た。70℃での乾燥前の貼合面積当たりの加熱重量減少は $1.78\text{ g/m}^2$ であり、70℃で5分間の乾燥後に得た偏光板の貼合面積当たりの加熱重量減少は $1.22\text{ g/m}^2$ であった。光線透過率は、70℃での乾燥前が42.4%で、70℃で5分間の乾燥後が43.6%であった。

【0074】また、得られた偏光板を70℃で5分間加熱した結果、光線透過率は43.8%となり、変化量は+0.2%であった。

【0075】（比較例1）偏光板の乾燥を室温で24時間のみとした以外は実施例1と同様の方法にて偏光板を得た。室温での乾燥前の貼合面積当たりの加熱重量減少は $2.44\text{ g/m}^2$ であり、室温での24時間の乾燥後に得た偏光板の貼合面積当たりの加熱重量減少は $1.78\text{ g/m}^2$ であった。光線透過率は、室温での乾燥前が42.4%で、室温で24時間の乾燥後が42.4%であった。

【0076】また、得られた偏光板を70℃で5分間加熱した結果、光線透過率は43.6%となり、変化量は+1.2%であった。

【0077】（参考例1）厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ 、 $25^\circ\text{C}\cdot 90$

%RHにおける透湿度が $516\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ hr})$ であるTACフィルムを、 $60\pm 5^\circ\text{C}$ に保った10重量%水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、十分に水洗して、ケン化処理したTACフィルム（TACケン化フィルム）を得た。該TACケン化フィルムの表面の純水との接触角は $19^\circ$ であった。

【0078】偏光子フィルムの両面それぞれに、TACケン化フィルムを、実施例1で用いたPVA系接着剤水溶液を介して積層し、圧延ロールで密着させた後、室温で24時間乾燥して偏光子フィルムとTACケン化フィルムとを接着貼合した偏光板を得た。得られた偏光板の加熱重量減少は $2.28\text{ g/m}^2$ 、光線透過率は42.4%であった。

【0079】また、得られた偏光板を70℃で5分間加熱した結果、光線透過率は42.5%となり、変化量は+0.1%であった。

【0080】（参考例2）偏光板の乾燥を室温で24時間、さらに40℃で24時間とした以外は参考例1と同様の方法にて偏光板を得た。得られた偏光板の加熱重量減少は $1.38\text{ g/m}^2$ 、光線透過率は42.5%であった。

【0081】また、得られた偏光板を70℃で5分間加熱した結果、光線透過率は42.6%となり、変化量は+0.1%であった。

【0082】

【発明の効果】本発明の製造方法で、透湿度の小さい偏光子保護フィルムを接着貼合して偏光板を作成すると、接着剤乾燥中に光線透過率の急激な上昇が起こらず、偏光性に優れた偏光板を作成することができる。また、得られた偏光板は、高温下においても光線透過率が急激に上昇せず、優れた耐久性を有する。

【0083】また、本発明の特定の加熱重量減少の範囲の偏光板は、高温下においても光線透過率が急激に上昇せず、優れた耐久性を有する。